

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-265095

(P2000-265095A)

(43)公開日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平11-67160

(22)出願日 平成11年3月12日(1999.3.12)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 青山 哲也

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72)発明者 北村 和彦

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74)代理人 100093388

弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インク組成物

(57)【要約】

【解決手段】 本発明のインク組成物は、少なくとも着色剤、水、カチオン性水溶性樹脂および式 (I) で表される構造の物質から構成されている。



(上記式中、Rは、C₄₋₁₀アルキル基あるいは一つ以上水酸基を有するC₄₋₁₀ヒドロキシ アルキル基を表し、EOはエチレンオキシド基、POはプロピレン

【効果】 印刷物の耐水性と、にじみの少ない印刷品質および耐プリンタ部材安定性を併せ持つインク組成物を提供することが可能となる。

【化1】

オキシド基を表し、nおよびmは、各々の繰り返し単位数を表す。また、EOとPOの繰り返し単位の順番は入れ代わっていてもよい。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色剤と、水と、カチオン性水溶性樹脂とを少なくとも含むインク組成物において、下記の式 *



(上記式中、

Rは、 C_{4-10} アルキル基あるいは一つ以上水酸基を有する C_{4-10} ヒドロキシアルキル基を表し、EOはエチレンオキシド基、POはプロピレンオキシド基を表し、nおよびmは、各々の繰り返し単位数を表す。また、EOとPOの繰り返し単位の順番は入れ代わっていてもよい。)

【請求項 2】 前記式 (I) 中の n と m が、各々 $1 \leq n \leq 10$ 、 $0 \leq m \leq 5$ の範囲であることを特徴とする、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 3】 前記式 (I) 中の n と m が、 $n/m \geq 0.5$ であることを特徴とする、請求項 1 ～ 2 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 4】 前記式 (I) で表される構造の物質の平均分子量が 2,000 以下であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 5】 前記着色剤がアルカリ可溶性であり、有機性染料または顔料であることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 6】 前記着色剤を 0.5 ～ 20 wt % の範囲で含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 7】 前記カチオン性水溶性樹脂が、分子中に少なくともエチレンイミン、ピニルアミン、アリルアミン、N-置換アルキルアリルアミン、およびジアリルアミンからなる群から選択される構造を有していることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 8】 さらに酸性物質を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 9】 さらに塩基性物質を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 10】 前記塩基性物質が、アルカリ金属類あるいはアルカリ土類金属類の水酸化物であることを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 11】 前記カチオン性水溶性樹脂を 0.1 ～ 20 wt % の範囲で含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 12】 さらに蒸気圧が純水よりも小さい水溶※ 50

* (I) で表される構造の物質を含むことを特徴とする、インク組成物。

【化 1】

※ 性有機溶剤および/または糖類から選ばれる保湿剤を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 13】 前記保湿剤を、インク全量に対して 5 ～ 50 wt % の範囲で含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 14】 低級アルコール類、セロソルブ類、カルピトール類、ノニオン性界面活性剤のいずれから選ばれる浸透促進剤をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 15】 前記浸透促進剤のうち、セロソルブ類および/またはカルピトール類を、インク全量に対して 0 ～ 5 wt % の範囲で含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 16】 インク組成物を付着させて記録媒体に画像形成を行う記録方法であって、インク組成物として請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載のインク組成物を用いることを特徴とする、記録方法。

【請求項 17】 インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて画像形成を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載のインク組成物を用いることを特徴とする、記録方法。

【請求項 18】 請求項 16 または 17 に記載の記録方法によって記録が行われたことを特徴とする、記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】 <発明の分野> 本発明は、インクジェット記録に好ましく用いられるインク組成物に関する。

【0002】 <背景技術> インク組成物に求められる特性としては、長期間にわたって不具合の発生しない長期信頼性 (例えば印刷安定性) を確保することが重要である。さらに、インク組成物によって得られた印刷画像において、良好な耐水性とにじみの少ない画像を実現することも重要である。

【0003】 良好な耐水性を実現するためには、以下に例示するように、従来カチオン性樹脂とアニオン性染料とが組み合わせて用いられてきた。

【0004】 例えば、特開昭 62-119280 号公報には、ヒドロキシエチル化ポリエチレンイミンポリマーと染料成分とからなるインクが開示されており、このような組み合わせで耐水性が発現されるとしている。また、特公平 7-91494 号公報には、ヒドロキシアルキル化ポリアリルアミンポリマーと染料からなるインクが開示されており、この組み合わせで耐水性が発現する

としている。

【0005】また、特開平2-255876号、特開平2-296878号、および特開平3-188174号各公報には、分子量300以上の一級アミノ基を有するポリアミンと、アニオン染料と、安定性付与剤とからなるインク組成物が開示されている。ここでは、一級アミノ基とアニオン染料の組み合わせにおいて耐水性が発現されるとしている。

【0006】さらに、特開平7-305011号公報には、塩基性水溶性高分子と、揮発性塩基をカウンターイオンとするアニオン染料と、揮発性塩基をカウンターイオンとする緩衝剤とからなる水性インクが開示されている。揮発性塩基によりインク中における高分子の解離を抑制し、紙上では揮発性塩基を蒸発させて高分子と染料間の造塩反応を進行させて、耐水性を得るとされている。

【0007】以上挙げた公報に開示されている方法では、アニオン性染料を含むインクにカチオン性樹脂を添加して耐水性を与えており、耐水性は記録媒体上で染料アニオンと樹脂カチオンが反応することにより発現すると考えられる。これは、インク中では各々がイオン化して溶解しているが、記録媒体上に印刷すると、紙のpHの影響を受けてインクのpHが低下することにより両者が水不溶性の塩として析出して、耐水化する。

【0008】さらに、にじみの少ない画像を実現できることも重要となる。その際、インクが記録媒体上で均一・迅速に浸透すると、にじみの少ない鮮明な画像が得られる。そのために、以下に例示するように、種々の添加剤が検討されてきた。

【0009】米国特許第5156675号明細書にはジエチレングリコールモノブチルエーテルを添加すること、また米国特許第5183502号明細書にはアセチレングリコール系の界面活性剤であるサーフィノール465（商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）を添加すること、さらには米国特許第5196056号明細書にはジエチレングリコールモノブチルエーテルとサーフィノール465の両方を添加することなどが開示されている。あるいは米国特許第2083372号明細書にはジエチレングリコールのエーテル類をインクに用いることなどが開示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、以上述べたインク組成物では、以下に示す問題点があった。

【0011】上述した米国特許第5156675号、米国特許第5183502号、米国特許第5196056号および米国特許第2083372号各明細書に開示されている浸透促進剤を用いた場合、特にジエチレングリ

* コールモノブチルエーテルなどは、プラスチックやヘッド構成材料などのプリンタ部材に対して親和性があり、インクの浸透性を向上する目的で多量に加えると、高温環境下において膨潤・溶解などの悪影響が発生する場合があった。そのために、インクの浸透性とプリンタ部材への安定性を確保する目的で、添加量を制限することで双方のバランスをとるように従来は対応していた。しかし、耐水性を付与する目的でこのインクにカチオン性水溶性樹脂を添加した場合、インクpHが高騰してしまう。そうすると、これら浸透促進剤の影響が顕著となり、特に高温環境下では、浸透性を必要最小限確保できる添加量においてもプリンタ部材を劣化させてしまうことを、本発明者らは確認している。

【0012】また、これら浸透剤のみでは、インクの記録媒体に対する浸透速度が不十分な場合があり、また、様々な紙の成分が混じっていてその浸透速度が異なるものの集合体である再生紙において、それらの浸透速度の差によって均一に浸透できずににじんでしまう場合があった。

【0013】さらに、近年來印刷物の保存性向上の目的で、紙が中性紙化・アルカリ紙化してきているが、従来のカチオン性水溶性樹脂を含むインクを用いて、特に高アルカリ性を示す紙に印刷した場合、その画像に水滴が付着してそのまま乾燥するような極端な状況下では、画像上に水滴が局在しているためにそこへ染料アニオンと樹脂カチオンがイオン化して再溶解する現象が発生し、カチオン性水溶性樹脂の構造によっては所望の耐水性が得られない場合があった。

【0014】

【発明の概要】本発明者らは、今般、特定構造の物質とカチオン性水溶性樹脂を含んだインク組成物によって、長期信頼性を確保でき、かつ印刷物については耐水性に優れかつにじみの少ない画像が実現できるとの知見を得た。本発明は、かかる知見に基づくものである。

【0015】従って、本発明は長期信頼性を確保でき、かつ印刷物については耐水性に優れかつにじみの少ない画像が実現できるインク組成物の提供をその目的としている。

【0016】特に本発明は、インクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物の提供をその目的としている。

【0017】そして本発明によるインク組成物は、着色剤と、水と、カチオン性水溶性樹脂とを少なくとも含むインク組成物において、下記の式（I）で表される構造の物質を含むことを特徴とする。

【0018】

【化2】



【0019】（上記式中、Rは、C₄₋₁₀アルキル基

あるいは一つ以上水酸基を有するC₄₋₁₀ヒドロキシ

アルキル基を表し、EOはエチレンオキシド基、POはプロピレンオキシド基を表し、nおよびmは、各々の繰り返し単位数を表す。

【0020】また、EOとPOの繰り返し単位の順番は入れ代わっていてもよい。）

【0021】

【発明の具体的説明】＜インク組成物＞本発明によるインク組成物は、インク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペンなどによる筆記具による記録方式、その他各種の記録方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

【0022】本発明によるインク組成物は、基本的に、着色剤と、水と、カチオン性水溶性樹脂と、前記の式(1)で表される構造の物質を含む。

【0023】式(1)の物質をインクに添加すると、従来用いられてきたジエチレングリコールモノブチルエーテルなどの浸透促進剤を全く用いずに、あるいは少量の添加量で、紙種に関らずインクが均一・迅速に浸透する効果がある。そのため、高温環境下で使用した場合でもプラスチックやヘッド構成材料などのプリント部品に対する膨潤・溶解などの悪影響が発生せず、さらに再生紙であってもにじみが少ない鮮明な画像が得られる。また、この画像の耐水性は、水滴が付着してそのまま乾燥するような極端な状況下においても、画像表面に存在する式(1)の物質の寄与により水滴の紙への浸透・拡散速度が速くなるために、画像上に水滴が局在することがない。そのため、高アルカリ性を示す紙に記録した画像の場合でも、使用するカチオン性水溶性樹脂の構造によらず、水滴に染料アニオンと樹脂カチオンがイオン化して再溶解する前に水が拡散するため、優れた耐水性を示す。

【0024】また、式(1)におけるnが $1 \leq n \leq 10$ であり、mが $0 \leq m \leq 5$ の範囲であることが好ましい。nはエチレンオキシド基の数を示すが、1以上であれば、RがC₄アルキル基の場合でも所望の浸透性が得られ、かつ蒸気圧が低くなるためにヘッドのノズルからの蒸発が少なく、目詰まりが発生しにくくなる。また、RがC₆より炭素数が多いアルキル基であっても水溶性が低下しない。nが10以下であれば、泡の発生を抑制でき、泡の発生による印刷の乱れを防止できる。mはプロピレンオキシド基の数を示すが、 $0 \leq m \leq 5$ の範囲が好ましい。5以下であれば、親水性が保持できるため、インク中で安定的に溶解することができる。

【0025】式(1)の物質中には、mおよびnの異なる分子が混在していてもよく、その場合はmおよびnは平均値を表す。これらの式(1)の物質はアルコールを出発原料として、アルカリなどの雰囲気下でエチレンオキシドやプロピレンオキシドを目標モル量付加すること

によって形成するので、通常では単一構造の物質にならないが、蒸留などのプロセスを経て単一構造の物質にして用いることもできる。しかし、残留アルコールはインク中に1wt%以下が好ましい。1wt%以下であれば、ヘッドのノズル面でのぬれの発生を抑制できるため良好な印刷状態を保持でき、またアルコール臭も防止できる。

【0026】また、式(1)におけるnおよびmが $n/m \geq 0.5$ であることが好ましい。この範囲であれば、式(1)中のRがC₄₋₁₀アルキル基である場合でも親水性が保持でき、インク中に安定的に溶解できる。

【0027】また、式(1)の物質の平均分子量が2,000以下であることが好ましい。平均分子量が2,000以下であれば、所望の浸透性を示す。より好ましくは1,000以下、さらに好ましくは500以下である。

【0028】式(1)中のRは、C₄₋₁₀アルキル基あるいは一つ以上水酸基を有するC₄₋₁₀ヒドロキシアルキル基が好ましい。Rがアルキル基の場合、C₄₋₁₀の範囲であれば、所望の浸透性が得られる。より好ましくはC₄₋₇アルキル基であり、さらに好ましくはC₄₋₆アルキル基である。また、同じ炭素数を示すアルキル基でも分岐構造を含む場合は、直鎖構造と比較してさらに浸透性向上の度合いが大きいため、画像のさらなるにじみ低減および耐水性実現に有利である。

【0029】また、Rが水酸基を一つ有するアルコール、二つ有するグリコール、三つ有するトリオール、四つ有するテトラオールなどの、C₄₋₁₀ヒドロキシアルキル基である場合も好ましい。

【0030】本発明において用いられるカチオン性水溶性樹脂は、インク中では溶解しており、印刷した後は記録媒体上に着色剤を固定して耐水性を与えるものである。

【0031】カチオン性水溶性樹脂は、分子中に少なくともエチレンイミン、ビニルアミン、アリルアミン、N-置換アルキルアリルアミン、ジアリルアミンから選ばれる構造を有していることが好ましい。分子中にカチオン性の構造があるために、アルカリ可溶の着色剤と相互作用をする事ができ、印刷後に耐水性を発現できるものと推定される。

【0032】カチオン性水溶性樹脂は、上述の構造のみを単独で有しているポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリ(N-置換アルキルアリルアミン)、ポリジアリルアミンのホモポリマーであれば、何れも用いることが可能である。また、他の一級、二級、三級、四級アミンの官能基を含む樹脂であってもよい。さらに少なくとも上述の構造を含む共重合体であっても用いることができる。例えば、アクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレートなどのメタクリル酸ヒドロキシエステル、ビニルピロリドン、酢酸ビニ

ル、アクリル酸、マレイン酸、二酸化硫黄などとの共重合体を用いることができる。

【0033】カチオン性水溶性樹脂は具体的には、ポリエチレンイミン誘導体としてエポミンSP-003、SP-006、SP-012、SP-018、SP-103、SP-110、SP-200、P-1000（以上いずれも商品名、株式会社日本触媒製）、ポリビニルアミン誘導体（三菱化学株式会社製）、ポリアリルアミン誘導体としてPAA-L、PAA-HCl-L、PAA-10C、PAA-CH₃COOH-S、PAA-D11-HCl、ポリジアルリルアミン誘導体としてPAS-A-1、PAS-A-5、PAS-H-5L、PAS-J-81、PAS-880、PAS-92、PAS-M-1、PAS-410、ポリアリルアミン塩酸塩誘導体としてダンフィックス723、ダンフィックス202、ダンフィックス303、ダンフィックスNK、ダンフィックスF、ダンフィックス707、ダンフィックス808、ダンフィックスT、ダンフィックス505RE、ダンフィックス5000、ダンフィックス7000、ダンフィックスPAA、ダンフィックスHC（以上いずれも商品名、日東紡績株式会社製）、ポリ（N-置換アルキルアリルアミン）誘導体（日東紡績株式会社製）などが挙げられる。

【0034】これらのカチオン性水溶性樹脂は単独、あるいは複数種混合して用いることができるが、インク組成物全量に対して0.1～20wt%の範囲で添加することが望ましい。0.1wt%以上であれば、インクジェット記録方式により印刷した印刷物は耐水性が得られる。20wt%以下であれば、インクジェット記録方式に適切な粘度に調整しやすい。

【0035】本発明によるインク組成物に含まれるアルカリ可溶性の着色剤は、染料、顔料のいずれであってもよい。ここで、アルカリ可溶性とは、アルカリ性の媒体に溶解することを意味し、分子中に含まれる水溶性基が酸性または塩基性の解離性基、あるいは非解離性の官能基、さらにそれらを複数種含むものであっても良い。また、アルカリに溶解するのであれば酸性溶液に溶解する着色剤であってもよい。

【0036】着色剤の存在量は適宜決定されてよいが、例えばインク組成物全重量に対して0.5～20wt%の範囲で添加することが好ましい。この範囲にあることで、十分な光学濃度の画像が実現でき、またインクジェット記録方式に適切な粘度に調整しやすいからである。

【0037】着色剤は、より好ましくは有機性の染料または有機性の顔料から選択される。これらは重量当たりの発色濃度が高く、色彩が鮮やかなため適している。

【0038】染料は、水に溶解する有機性有色物質であり、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、反応染料、可溶性建染染料、または食品用色素に分類されているものが有用である。また、中性の水に不溶であ

ってもアルカリ水に可溶であれば、カラーインデックスにおいて油溶染料、塩基性染料に分類される着色剤を用いることもできる。

【0039】顔料は、一般にカラーインデックスにおいて顔料に分類されるものから選ばれてよい。顔料は一般的に水に不溶の有機性有色物質とされるが、一部にはアルカリ可溶のものもあり、それらを利用することができる。

【0040】染料および顔料の例としては、黄色系としては、C. I. アシッドイエロー1、3、11、17、19、23、25、29、36、38、40、42、44、49、59、61、70、72、75、76、78、79、98、99、110、111、127、131、135、142、162、164、165、C. I. ダイレクトイエロー1、8、11、12、24、26、27、33、39、44、50、55、58、85、86、87、88、89、98、110、132、142、144、C. I. リアクティブイエロー1、2、3、4、6、7、11、12、13、14、15、16、17、18、22、23、24、25、26、27、37、42、C. I. フードイエロー3、4、C. I. ソルベントイエロー15、19、21、30、109、C. I. ピグメントイエロー23などが挙げられる。

【0041】また、赤色系として、C. I. アシッドレッド1、6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、37、42、51、52、57、75、77、80、82、85、87、88、89、92、94、97、106、111、114、115、117、118、119、129、130、131、133、134、138、143、145、154、155、158、168、180、183、184、186、194、198、209、211、215、219、249、252、254、262、265、274、282、289、303、317、320、321、322、C. I. ダイレクトレッド1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、62、63、75、79、80、81、83、84、89、95、99、113、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230、231、C. I. リアクティブレッド1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13、15、16、17、19、20、21、22、23、24、28、29、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、45、46、49、50、58、59、63、64、C. I. ソルバイズレッド1、C. I. フードレッド7、9、14、C. I. ピグメントレッド41、48、54、57、57、58、63、68、81などが挙げられる。

【0042】また、青色系として、C. I. アシッドブルー1、7、9、15、22、23、25、27、29、40、41、43、45、54、59、60、62、72、74、78、80、82、83、90、92、93、100、102、103、104、112、113、117、120、126、127、129、130、131、138、140、142、143、151、154、158、161、166、167、168、170、171、182、183、184、187、192、199、203、204、205、229、234、236、249、C. I. ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、41、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、158、160、163、165、168、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、225、226、236、237、246、248、249、C. I. リアクティブブルー1、2、3、4、5、7、8、9、13、14、15、17、18、19、20、21、25、26、27、28、29、31、32、33、34、37、38、39、40、41、43、44、46、C. I. ソルビライズバットブルー1、5、41、C. I. バットブルー29、C. I. フードブルー1、2、C. I. ベイシックブルー9、25、28、29、44、C. I. ピグメントブルー1、17などが挙げられる。

【0043】更に、黒色系として、C. I. アシッドブラック1、2、7、24、26、29、31、48、50、51、52、58、60、62、63、64、67、72、76、77、94、107、108、109、110、112、115、118、119、121、122、131、132、139、140、155、156、157、158、159、191、C. I. ダイレクトブラック17、19、22、32、35、38、51、56、62、71、74、75、77、94、105、106、107、108、112、113、117、118、132、133、146、154、168、171、195、C. I. リアクティブブラック1、3、4、5、6、8、9、10、12、13、14、18、C. I. ソルビライズバットブラック1、C. I. フードブラック2などが挙げられる。これらの着色剤は単独、あるいは複数種混合して用いることができる。

【0044】本発明によるインク組成物において、水は主溶媒である。水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水などの純水、または超純水を用いることができる。また、紫外線照射、または過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることにより、インク組成物を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好適である。

【0045】また、本発明のインクには、さらに酸性物質を含んでなることができる。酸性物質を加えることにより、インクのpHをより広範囲に調製できる。酸性物質は、インクに直接添加、あるいはカチオン性水溶性樹脂と酸性物質とからなる塩としてインクに添加するいずれも方法であっても良い。具体的には、塩酸、臭素酸、フッ酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸、あるいは蟻酸、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、*iso*-酪酸、*n*-吉草酸、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、トルエンスルホン酸などの有機酸が好ましい。

【0046】さらに本発明によるインク組成物は、塩基性物質を含んでなることができる。

【0047】塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化ラジウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、アンモニアなどの無機塩基、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、*tert*-ブチルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、イソプロピルアミン、*sec*-ブチルアミン、ペンチルアミンなどのモノー、ジーあるいはトリー低級アルキルアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミンなどの低級アルキル低級ヒドロキシアルコキシアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミンなどの低級アルキル低級アルコキシアミン類、2-アミノエタノール、2-（ジメチルアミノ）エタノール、2-（ジエチルアミノ）エタノール、ジエタノールアミン、*N*-ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、またはトリエタノールアミンなどのモノー、ジーあるいはトリー低級ヒドロキシアルキルアミン類、イミノビスプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロパンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミンなどの有機アミンを挙げることができる。

【0048】これら塩基性物質は、インク組成物において、どのような組み合わせにおいても、カチオン性水溶性樹脂と着色剤を安定的に溶解させ、それを保持する作用を示す。例えば、本発明のインク組成物に用いることのできるカチオン性水溶性樹脂と特定の着色剤とを組み合わせる場合、単純に混合しただけでは溶解しない場合があるが、これら塩基性物質を加えると、安定的に溶解できるようになる。

【0049】本発明によるインク組成物において、さらに蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤および／または糖類から選ばれる保湿剤を含むことができる。

【0050】保湿剤を含むことにより、インクジェット記録方式において、水分の蒸発を抑制してインクを保湿

することができる。また、水溶性有機溶剤であれば吐出安定性を向上させたり、インク特性を変化させることなく粘度を容易に変更することができる。

【0051】水溶性有機溶剤は溶質を溶解する能力を持つ媒体を指しており、有機性で蒸気圧が水より小さい水溶性の溶媒から選ばれる。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類、アセトニルアセトンなどのケトン類、 γ -ブチロラクトン、リン酸トリエチルなどのエステル類、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、チオジグリコールなどが望ましい。

【0052】また糖類は、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトースなどが好ましい。

【0053】保湿剤の量は適宜決定されてよいが、例えばインク全量に対して5~50wt%の範囲で添加されることがより好ましい。

【0054】さらに本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、次のような有機溶剤をさらに含んでなることができる。すなわち、本発明によるインク組成物は、イミダゾール、メチルイミダゾール、ヒドロキシイミダゾール、トリアゾール、ニコチンアミド、ジメチルアミノピリジン、 ϵ -カプロラクタム、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、乳酸アミド、スルホラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-プロパンスルホン、カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、1-メチロール-5, 5-ジメチルヒダントイン、ヒドロキシエチルピペラジン、ピペラジン、エチレン尿素、プロピレン尿素、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリジノン、2-ピロリジノン、アセトアミド、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、グアニジン、グアニジノ酢酸、グアニチジン、アミノグアニジン、カナバニン、アルギニコハク酸、アルギニン、ピグアニド、ピラジン、ヘキサヒドロピラジン、トリアジン、ピリダジン、シトシン、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、ピラゾール、テトラゾール、チアゾール、1, 2, 3-チアジアゾール、プリン、グアニン、グアニシン、メチルグアニン、カフェイン、キサンチンなどを含んでなることができる。これら有機溶剤の添加によって、例えばインクを冷却した際にも析出が生じることがなく、またそのような環境下でも安定して印刷が実施できる。

【0055】本発明によるインク組成物には、さらに低級アルコール類、セロソルブ類、カルビトール類、ノニオン性界面活性剤のいずれから選ばれる浸透促進剤を含んでなることができる。これら浸透促進剤は、本発明に

よる式(I)で表される構造の物質を用いれば基本的に用いる必要はないが、さらなる浸透速度の向上の目的で、少量用いることも可能である。

【0056】具体的には、低級アルコール類としてエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノールなど、セロソルブ類としてエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなど、カルビトール類としてジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなど、ノニオン性界面活性剤としてサーフィノール61、82、104、440、465、485（以上いずれも商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）、ニッサンノニオンK-211、K-220、P-213、E-215、E-220、S-215、S-220、HS-220、NS-212、NS-220

（以上いずれも商品名、日本油脂株式会社製）などが好ましい。このうち、セロソルブ類および/またはカルビトール類を用いる場合、インク全量に対して0~5wt%の範囲であれば含むことが可能である。この範囲であれば、高温環境下においても、プリンタ部材が劣化しない。

【0057】本発明のインク組成物には、さらに必要に応じてインクジェット記録用水性インクに一般的に用いられている助剤を添加することもできる。

【0058】必要に応じて加える助剤としては、ヒドロトロピー剤、pH調整剤、防カビ剤、キレート剤、防腐剤、防錆剤などが挙げられる。インクを帯電するインクジェット記録方式に使用する場合は、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウムなどの無機塩類から選ばれる比抵抗調整剤を添加する。

【0059】必要に応じて添加し得るヒドロトロピー剤としては、尿素、アルキル尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、チオ尿素、グアニジン酸塩、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウムなどを添加することができる。

【0060】pH調整剤としては、上記の塩基性物質を兼ねて用いることができる。

【0061】

【実施例】＜カチオン性水溶性樹脂の調製＞

＜合成例1＞：ポリビニルアミン塩酸塩の調製

40 攪拌器、冷却管、窒素ガス導入管、試薬導入口を備えた1,000mlの4つ口フラスコに、N-ビニルホルムアミド21.3gと超純水300gを入れ攪拌溶解した。窒素ガスを導入しつつ50℃に昇温した後、2,2'-アゾビス-(2-アミノプロパン)・2塩酸塩10wt%水溶液を100g入れ、窒素ガス気流下で攪拌しつつ50℃にて8時間保持した後、精製・乾燥して、ポリ(N-ビニルホルムアミド)を得た。

50 【0062】得られたポリ(N-ビニルホルムアミド)全量と超純水400mlを攪拌器、冷却管、窒素ガス導入管、試薬導入口を備えた2,000mlの4つ口フラスコ

スコに入れ、攪拌溶解した。ここへ1規定塩酸水溶液を400ml徐々に滴下しながら加え、1時間攪拌混合した。そしてフラスコを100℃に昇温しこれを保持しつつ、10時間攪拌混合した。反応後、冷却して精製・乾燥して、ポリビニルアミン塩酸塩を得た。ポリエチレングリコールを標準にしたゲルパーミネーションクロマトグラフィによる分子量は、約3,800であった。

【0063】<合成例2>：フリータイプポリビニルアミンの調製

合成例1で調製したポリビニルアミン塩酸塩を超純水に溶解して10wt%水溶液を調製して、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂IRA900（商品名、オルガノ製）を用いて塩酸を除去し、乾燥させてフリータイプのポリビニルアミンを調製した。ポリエチレングリコールを標準にしたゲルパーミネーションクロマトグラフィによる分子量は、約2,000であった。

【0064】<合成例3>：ポリジメチルアリルアミン蟻酸塩の調製

35%塩酸550g（5.3モル）中に、氷冷下5～10℃で攪拌しながらモノアリルアミン286g（5モル）を滴下した。滴下後、ロータリーエバポレータにより、減圧下・60℃にて水および塩酸を除去し、白色結晶を得た。この結晶を、減圧下にて80℃で乾燥させ、モノアリルアミン塩酸塩を得た。

【0065】得られたモノアリルアミン塩酸塩から70wt%水溶液を調製し、この水溶液50gに、ラジカル開始剤2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）・2塩酸塩を0.03モル加え、さらに35%塩酸を25g追加した。その後、60℃下で40時間静置重合させた。重合終了後、系をアセトン（1900g）／メタノール（100g）の混合液に注入し、生じた沈殿を濾過した。このろ過ケーキを超純水に溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂（IRA900：オルガノ製）を用いて塩酸を除去し、ポリアリルアミンを得た。ポリエチレングリコールを標準にしたゲルパーミネーションクロマトグラフィによる分子量は、約600であった。

【0066】このポリアリルアミンの25wt%水溶液100gを30℃に保ちながら、この水溶液に90wt%蟻酸を90g滴下し、次いで35wt%ホルムアルデヒドを83g滴下した。滴下終了後、系を80℃になるまで徐々に昇温した。炭酸ガスが発生してきた。同温度で6時間放置し、気体の発生が止まったことを確認した。反応液をアセトン中に注ぎ、反応物を沈殿させた。沈殿を濾別し、乾燥させて、白色粉末を得た。CHNおよびプロトン-NMRより、ポリジメチルアリルアミンの蟻酸塩であることを確認した。また、ポリエチレングリコールを標準にしたゲルパーミネーションクロマトグラフィによる分子量は、約1,400であった。

【0067】<合成例4>：フリータイプポリジメチルアリルアミンの調製

合成例3で得たポリジメチルアリルアミン蟻酸塩の白色粉末20gを超純水80gに溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂（IRA900：オルガノ製）を用いて蟻酸を除去し、フリータイプのポリジメチルアリルアミンを得た。また、ポリエチレングリコールを標準にしたゲルパーミネーションクロマトグラフィによる分子量は、約900であった。

10 【0068】<インク組成物の性能評価試験>実施例および比較例に示すインク組成物を、以下の方法で評価した。

【0069】なお、プリンタとして、インクジェット記録方式プリンタ（セイコーエプソン株式会社製；カラープリンタMJ-5000C）を改良したものを用いた。また、インクは、5μmフィルターで濾過してから評価に用いた。

【0070】<評価試験1>：耐水性

記録媒体としてA4サイズの酸性普通紙（商品名：ゼロックスP、富士ゼロックス株式会社製）およびアルカリ性普通紙（商品名：ハンマーミルコピープラス、インターナショナルペーパー社製）上に3.5cm（非記録部）おきに1.5cm幅のフルベタ印刷と文字印刷を行なった。記録物を1時間自然放置した後に、JISL0853水滴下試験にて耐水性を評価した。そして、水滴を滴下した部分の変化を目視で評価した。その結果を次の基準で評価した。

・評価A（特に良好）：記録部に変化が全くない。非記録部にも着色が全くない。

30 ・評価B（良好）：非記録部がわずかに着色している場合があるが、記録部には変化がない。

・評価C（限度内）：非記録部への着色、あるいは記録部の濃度低下を示す場合がある。

・評価NG（不可）：非記録部への着色と記録部の濃度低下が著しく、特に文字が消えてしまって判読できない場合がある。

【0071】<評価試験2>：印刷品質

再生紙（商品名：ゼロックスR、富士ゼロックス株式会社製）上に評価試験1と同様な方法で印刷したものを用い、にじみ具合を目視で観察した。その結果を次の基準で評価した。

・評価A（良好）：にじみが認められない。

・評価B（限度内）：ややにじみが認められる。

・評価NG（不可）：にじみが著しい。

【0072】<評価試験3>：部材安定性

実施例および比較例で調製したインクをカラープリンタMJ-5000Cに充填し、それを40℃の環境下で一ヶ月間連続して評価試験1と同様な印刷を行なった。その後室温にして同様な印刷を行ない、印刷物の乱れ状態を連続印刷前の印字物を基準として目視で評価した。そ

の結果を次の基準で評価した。

- ・評価A（良好）：乱れが認められない。
- ・評価B（限度内）：わずかに乱れが認められる。
- ・評価NG（不可）：乱れが著しい。

【0073】＜実施例1＞超純水50gにRが1、1-ジメチルブチル基、nが4、mが1である式（I）の物質3gと、保湿剤としてグリセリン10gを溶解した。さらに、着色剤としてダイレクトファストブラックAB（商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ダイレクトブラック32）5gを溶解して、染料溶液を調製した。10 攪拌している染料溶液にカチオン性水溶性樹脂として合成例2で調製したフリータイプのポリビニルアミン3gと超純水を総量が100gになるまで添加・攪拌し、インク組成物を調製した。

【0074】＜実施例2＞超純水50gにRが1、3-ジメチルブチル基、nが3およびmが1である式（I）の物質3gと、Rがn-ヘプチル基、nが3、5およびmが1である式（I）の物質3gと、保湿剤としてジエチレングリコール10gおよびグリセリン5gを溶解した。さらに、着色剤としてダイレクトファストイエローR（商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ダイレクトイエロー50）2.5gを溶解して、染料溶液を調製した。攪拌している染料溶液にカチオン性水溶性樹脂としてポリアリルアミンであるPAA-10C（商品名、日東紡績株式会社製）を固形分換算で1.5wt%と超純水を総量が100gになるまで添加・攪拌し、インク組成物を調製した。20

【0075】＜実施例3＞超純水50gに実施例1で用いた式（I）の物質5gと、保湿剤としてトリエチレングリコール20g、ジプロピレングリコール8gおよびマルチトール2gを溶解した。さらに、着色剤としてニッポンファストレッドBB（商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ダイレクトレッド31）2gを溶解して、染料溶液を調製した。攪拌している染料溶液にカチオン性水溶性樹脂としてポリエチレンイミンであるSP-012（商品名、株式会社日本触媒製）4gと超純水を総量が100gになるまで添加・攪拌し、インク組成物を調製した。30

【0076】＜実施例4＞超純水50gにRがn-ヘプチル基、nが3、5およびmが1である式（I）の物質6gと、保湿剤としてチオジグリコール10gおよびジエチレングリコール10gを溶解した。さらに、着色剤としてカヤラスターコイズブルーGL（商品名、日本化薬株式会社、C. I. ダイレクトブルー86）4gを溶解して、染料溶液を調製した。攪拌している染料溶液に、カチオン性水溶性樹脂として合成例4で調製したフリータイプポリジメチルアリルアミンを3gと超純水を総量が100gになるまで添加・攪拌し、インク組成物を調製した。40

【0077】実施例1から4のインク組成物について、

耐水性、印刷品質、部材安定性について評価を行なった。結果は、表1に示した通りである。また、実施例1から4のインク組成物を組み合わせて、評価試験1と同様の記録媒体とプリンタを用いてフルカラー画像を印刷し、にじみ具合を目視で観察したところ、二色以上インクが重なる部分においてもにじみが認められなかった。

【0078】＜実施例5＞実施例4に対して、着色剤をニグロシンNB（商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. アシッドブラック2）3g、Rが3-メチル-2-オールブチル基、nが3およびmが1である式（I）の物質10gに変更する以外は同様な方法で、インク組成物を調製した。

【0079】＜実施例6＞実施例4に対して、着色剤を食品用黄色5号（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. フードイエロー3）2.5gに変更する以外は同様な方法で、インク組成物を調製した。

【0080】＜実施例7＞実施例4に対して、初期に仕込む超純水を20g、着色剤としてC. I. ダイレクトブルー199を2g、カチオン性水溶性樹脂としてジアリルアミンと二酸化硫黄のコポリマーであるPAS-A-1（商品名、日東紡績株式会社製）を固形分換算で5wt%に変更して、さらに2-（ジメチルアミノ）エタノール5gを添加する以外は同様な方法で、インク組成物を調製した。

【0081】＜実施例8＞実施例4に対して、着色剤としてC. I. ダイレクトレッド249を2.5g、カチオン性水溶性樹脂としてポリアリルアミン塩酸塩であるダンフィックス723（商品名、日東紡績株式会社製）を固形分換算で2.5wt%に変更して、さらに水酸化ナトリウム1.2gを追加する以外は同様な方法で、インク組成物を調製した。

【0082】実施例5から8のインク組成物について、耐水性、印刷品質、部材安定性について評価を行なった。結果は、表1に示した通りである。また、実施例5から8のインク組成物を組み合わせて、評価試験1と同様の記録媒体とプリンタを用いてフルカラー画像を印刷し、にじみ具合を目視で観察したところ、二色以上インクが重なる部分においてもにじみが認められなかった。

【0083】＜実施例9＞実施例1に対して、ダイレクトファストブラックABを4g、カチオン性水溶性樹脂として合成例4で調製したフリータイプポリジメチルアリルアミン5gに変更して、保湿剤としてさらに1,5-ペンタンジオール5gとトリエチレングリコール5g、浸透促進剤としてジエチレングリコールモノブチルエーテル5gを加える以外は同様な方法でインク組成物を調製した。

【0084】＜実施例10＞実施例2に対して、ダイレクトファストイエローRを4g、カチオン性水溶性樹脂として合成例3で調製したポリジメチルアリルアミン塩酸塩2gに変更して、さらに2-（ジメチルアミノ）エ

タノール4 g、浸透促進剤としてノニオン性界面活性剤のサーフィノール465（商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）1 gを加える以外は同様な方法で、インク組成物を調製した。

【0085】＜実施例11＞実施例3に対して、初期に仕込む超純水を30 g、ニッポンファストレッドBBを6 g、カチオン性水溶性樹脂としてポリジアリルアミンであるPAS-M-1（商品名、日東紡績株式会社製）を固形分換算で3 wt %に変更して、さらに水酸化カリウム0.9 g、浸透促進剤としてジエチレングリコールモノブチルエーテル3 gとノニオン性界面活性剤のサーフィノール465（商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）0.2 gを加える以外は同様な方法で、インク組成物を調製した。

【0086】＜実施例12＞実施例4に対して、初期に仕込む超純水を30 g、カヤラスターコイズブルーGLを5 g、カチオン性水溶性樹脂をポリジアリルアミンPAS-A-5（商品名、日東紡績株式会社製）を固形分換算で3 wt %に変更して、さらに水酸化カリウム0.5 g、保湿剤としてさらに1, 2, 6-ヘキサントリオール5 g、浸透促進剤としてトリエチレングリコールモノブチルエーテル5 gとノニオン性界面活性剤のサーフィノール465（商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）0.8 gを加える以外は同様な方法で、インク組成物を調製した。

【0087】実施例9から12のインク組成物について、耐水性、印刷品質、部材安定性について評価を行なった。結果は、表1に示した通りである。また、実施例9から12のインク組成物を組み合わせて、評価試験1と同様の記録媒体とプリンタを用いてフルカラー画像を印刷し、にじみ具合を目視で観察したところ、二色以上インクが重なる部分においてもにじみが認められなかった。

【0088】＜比較例1＞カチオン性水溶性樹脂として*

* 合成例2で調製したフリータイプのポリビニルアミンを使用しないこと以外は実施例1と同様にして、インク組成物を調製した。

【0089】比較例1のインク組成物は、カチオン性水溶性樹脂が添加されておらず、染料、式(I)の物質、保湿剤、水からなるインク組成物である。このインクについて、耐水性、印刷品質、部材安定性について評価を行なった。結果は、表1に示した通り、印刷品質および部材安定性は問題ないが、耐水性は得られなかった。

10 【0090】＜比較例2＞式(I)の物質を添加しない以外は実施例9と同様にして、インク組成物を調製した。

【0091】比較例2のインク組成物は、式(I)の物質が添加されておらず、染料、カチオン性水溶性樹脂、保湿剤、浸透促進剤、水からなるインク組成物である。このインクについて、耐水性、印刷品質、インクの保存安定性について評価を行なった。結果は、表1に示した通り、部材安定性は問題ないが、耐水性はアルカリ紙上での印刷物において限度内であり、印刷品質は不可であった。

20 【0092】＜比較例3＞式(I)の物質を添加せず、浸透促進剤であるジエチレングリコールモノブチルエーテルを20 gにした以外は実施例9と同様にして、インク組成物を調製した。

【0093】比較例3のインク組成物は、式(I)の物質が添加されておらず、染料、カチオン性水溶性樹脂、保湿剤、浸透促進剤、水からなるインク組成物である。このインクについて、耐水性、印刷品質、部材安定性について評価を行なった。結果は、表1に示した通り、印刷品質は問題ないが、耐水性はアルカリ紙上での印刷物において限度内であり、部材安定性は不可であった。

【0094】

【表1】

インク	耐水性	印刷品質	部材安定性
酸性紙/アルカリ紙			
(実施例)			
1	A/A	A	A
2	A/A	A	A
3	A/A	A	A
4	A/B	A	A
5	A/A	A	A
6	A/A	A	A
7	A/A	A	A
8	A/A	A	A
9	A/B	A	A
10	A/B	A	A
11	A/A	A	A
12	A/B	A	A
(比較例)			
1	NG/NG	A	A
2	A/C	NG	A
3	A/C	A	NG

【0095】

【発明の効果】以上述べた様に本発明によれば、水、着色剤、カチオン性水溶性樹脂、式(I)で表される構造の物質から構成されることにより、印刷物の耐水性とに*

*じみの少ない印刷品質と耐プリント部材安定性を併せ持つインクジェット記録用のインク組成物を提供することが可能になった。

フロントページの続き

(72)発明者 太田 等

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

※

※Fターム(参考)

2C056 EA13 FC02

2H086 BA55 BA59 BA60 BA62

4J039 AB01 AD23 AE07 AE09 BA10

BA14 BA17 BA18 BA19 BA29

BA30 BB00 BC06 BC07 BC09

BC10 BC14 BC15 BC16 BC19

BC31 BC34 BC35 BC54 BC56

BE01 BE02 BE06 BE12 BE22

BE30 EA38 EA44 EA47 GA24